BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

® Off nl gungsschrift





₁₀ DE 44 27 199 A 1

C 07 D 405/12 C 07 D 405/14

C 07 D 409/14 C 07 D 417/14 C 07 F 19/00

C 07 F 7/08 C 09 K 19/34

G 02 F 1/13

DEUTSCHES

PATENTAMT

(21) Aktenzeichen: P 44 27 199.9 Anmeldetag: 1. 8.94

8. 2.98 Offenlegungstag:

// C07D 213/89,213/64,213/61,213/80,213/48 (C07D 405/12,307:12,213:62)C07D 405/14 (C07D 247:00,225:02) C07F 9/58,1/02, G09G 3/36

(7) Anmelder:

Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

(2) Erfinder:

Manero, Javier, Dr., 65931 Frankfurt, DE; Fuss, Robert Walter, Dr., 65779 Kelkheim, DE; Hornung, Barbara, 63594 Hasselroth, DE

(5) 3,4-Difluorpyridine und ihre Verwendung in flüssigkristallinen Mischungen

(5) 3,4-Diffuorpyridin-Derivat der Formel (I) ${\sf R}^1(-{\sf M}^1)_{a}(-{\sf A}^1)_{b}(-{\sf M}^2)_{c}(-{\sf A}^2)_{d}(-{\sf M}^3)_{a}-{\sf B}(-{\sf M}^4)_{d}(-{\sf A}^4)_{g}(-{\sf M}^5)_{h}(-{\sf A}^4)_{f}(-{\sf M}^6)_{k}-{\sf R}^2 \qquad {\sf (1)}$

in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben: die Gruppe B ist

 $R^1,\,R^2$ sind beispielsweise Alkylreste mit 1 bis 20 C-Atomen; $M^1,\,M^2,\,M^3,\,M^4,\,M^5,\,M^8$ sind beispielsweise -O-, -CO-O-,

-0-CO-, oder eine Einfachbindung; A¹, A², A³, A⁴ sind beispielsweise 1,4-Phenylen, Pyrimidin-2,5-diyl oder trans-1,4-Cyclohexylen und

a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind null oder eins.

Die Verbindungen der Formel (I) sind in reinem Zustand farblos und bilden im allgemeinen flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Beschreibung

Neben nematischen und cholesterischen Flüssigkeiten werden in jüngerer Zeit auch optisch aktive geneigt smektische (f rroelektrische) Flüssigkristall in kommerziellen Displayvorrichtungen verwendet.

Clark und Lagerwall konnten zeigen, daß der Einsatz ferroelektrischer Flüssigkristalle (FLC) in sehr dünnen Zellen zu optoel ktrischen Schalt- oder Anzeigeelementen führt, die im Vergleich zu den herkömmlichen TN ("twisted nematic")-Zellen um bis zu einem Faktor 1000 schnellere Schaltz iten haben (sieh z. B. EP-A 0 032 362). Aufgrund dieser und anderer günstiger Eigenschaften, z. B. der bistabilen Schaltmöglichkeit und des nahezu blickwinkelunabhängigen Kontrasts, sind FLCs grundsätzlich für Anwendungsgebiete wie Computerdisplays gut geeignet.

Für die Verwendung von FLCs in elektrooptischen oder vollständig optischen Bauelementen benötigt man entweder Verbindungen, die geneigte bzw. orthogonale smektische Phasen ausbilden und selbst optisch aktiv sind, oder man kann durch Dotierung von Verbindungen, die zwar solche smektischen Phasen ausbilden, selbst aber nicht optisch aktiv sind, mit optisch aktiven Verbindungen ferroelektrische smektische Phasen induzieren. Die gewünschte Phase soll dabei über einen möglichst großen Temperaturbereich stabil sein.

Zur Erzielung eines guten Kontrastverhältnisses in elektrooptischen Bauelementen ist eine einheitliche planare Orientierung der Flüssigkristalle nötig. Eine gute Orientierung in der SA und S°c-Phase läßt sich z. B.
erreichen, wenn die Phasenfolge der Flüssigkristallmischung mit abnehmender Temperatur lautet:

Isotrop
$$\rightarrow N^* \rightarrow S_A \rightarrow S^*C$$

Vorraussetzung ist, daß der Pitch (Ganghöhe der Helix) in der N*-Phase sehr groß (größer 10 µm) oder, noch besser, völlig kompensiert ist (siehe z. B. T. Matsumoto et al., p. 468—470, Proc. of the 6th Int. Display Research Conf., Japan Display, Sept. 30 — Okto. 2, Tokyo, Japan; M. Murakami et al., ibid. S. 344 — S. 347). Dies erreicht man, z. B. indem man zu der chiralen Flüssigkristallmischung, die in der N*-Phase z. B. eine linksdrehende Helix aufweist, einen oder mehrere optisch aktive Dotierstoffe, die eine rechtsdrehende Helix induzieren, in solchen Mengen hinzugibt, daß die Helix kompensiert wird.

Für die Verwendung des SSFLCD-Effektes (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Display) von Clark und Lagerwall zur einheitlichen, planaren Orientierung ist ferner Vorraussetzung, daß der Pitch in der smektischen C*-Phase wesentlich größer ist als die Dicke des Anzeigeelementes (Mol. Cryst. Liq. Cryst. 94 (1983) 213-134 und 114 (1984) 151-187). Dies erreicht man, wie im Fall des cholesterischen Pitches, durch Verwendung von Dotierstoffen mit entgegengesetztem Drehsinn der Helix.

Die optische Schaltzeit t [µs] ferroelektrischer Flüssigkristallsysteme, die möglichst kurz sein soll, hängt von der Rotationsviskosität des Systems y [mPas], der spontanen Polarisation Ps[nC/cm²] und der elektrischen Feldstärke E[V/m] ab nach der Beziehung

Da die Feldstärke E durch den Elektrodenabstand im elektrooptischen Bauteil und durch die angelegte Spannung festgelegt ist, muß das ferroelektrische Anzeigemedium niedrigviskos sein und eine hohe spontane Polarisation aufweisen, damit eine kurze Schaltzeit erreicht wird.

Schließlich wird neben thermischer, chemischer und photochemischer Stabilität eine kleine optische Anisotropie Δn, vorzugsweise ≈ 0,13, und eine geringe positive oder vorzugsweise negative dielektrische Anisotropie ΔE verlangt (siehe z. B. S. T. Lagerwall et al., "Ferroelectric Liquid Crystals for Displays" SID Symposium, Oct. Meeting 1985, San Diego, Ca, USA).

Die Gesamtheit dieser Forderungen ist nur mit Mischungen aus mehreren Komponenten zu erfüllen. Als Basis (oder Matrix) dienen dabei bevorzugt Verbindungen, die möglichst selbst bereits die gewünschte Phasenfolge I—N—SA—Sc aufweisen. Weitere Komponenten der Mischung werden oftmals zur Schmelzpunktserniedrigung und zur Verbreiterung der Sc- und meist auch N-Phase, zum Induzieren der optischen Aktivität, zur Pitch-Kompensation und zur Anpassung der optischen und dielektrischen Anisotropie zugesetzt, wobei aber beispielsweise die Rotationsviskosität möglichst nicht vergrößert werden soll.

Ferroelektrische Flüssigkristallanzeigen lassen sich auch durch Nutzung des DHF (Distorted Helix Formation)-Effektes oder des PSFLCD-Effektes (Pitch Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Display, auch SBF = Short pitch Bistable Ferroelectric Effekt genannt) betreiben. Der DHF-Effekt wurde von B. L. Ostrovski in Advances in Liquid Crystal Research and Applications, Oxford/Budapest 1980, 469 ff. beschrieben, der PSFLCD-Effekt ist in DE-A 39 20 625 bzw. EP-A 0 405 346 beschrieben. Zur Nutzung dieser Effekte wird im Gegensatz zum SSFLCD-Effekt ein flüssigkristallines Material mit einem kurzen Sc-Pitch benötigt.

2-Fluorpyridine und 3-Fluorpyridine zur Verwendung in ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen sind aus WO 92/11241 bzw. EP-A 0 573 878 bekannt.

Da die Entwicklung, insbesondere von ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen, jedoch noch in keiner Weise als abgeschlossen betrachtet werden kann, sind die Hersteller von Displays nach wie vor an den unterschiedlichsten Komponenten für Mischung n interessiert. Dieses u. a. auch deshalb, weil erst das Zusammenwirken der flüssigkristallinen Mischungen mit den einzelnen Bauteilen der Anzeigevorrichtung bzw. der Zellen (z. B.

der Orientierungsschicht) Rückschlüsse auf di Qualität auch der flüssigkristallinen Mischungen zuläßt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Verbindungen bereitzustellen, di in flüssigkristallinen Mischungen geeignet sind, das Eigenschaftsprofil dieser Mischungen zu verbessern.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß 3,4-Diftuorpyridin-Derivate der Formel (I) in besonderer W ise zum Einsatz in Flüssigkristallmischungen geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der Formel (I),

$$R^{1}(-M^{1})_{2}(-A^{1})_{5}(-M^{2})_{6}(-A^{2})_{6}(-M^{3})_{6}-B(-M^{4})_{7}(-A^{4})_{8}(-M^{5})_{5}(-A^{5})_{6}(M^{6})_{k}-R^{2} \hspace{0.5cm} (I)$$

in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben: die Gruppe B ist

R¹,R² sind gleich oder verschieden Wasserstoff, -CN, -F, -Cl, -CF₃, -CHF₂, -CH₂F, -OCF₃, -OCHF₂ -OCH₂F oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch

1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder trans-1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome und/oder Schwefelatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch -F, -Cl, -Br, -OR³, -SCN, -OCN oder -N₃ substituiert sein können, oder auch eine der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch):

25

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R7 sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein g radkettiger oder verzw igter Alkylrest mit 1—16 C-Atomen (mit oder ohn asymm trisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch —O— und/oder —CH—CH— ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch —F oder —Cl substituiert sein können; R⁴ und R⁵ können zusammen auch —(CH₂)₄— oder —(CH₂)₅— sein, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolactan-System gebunden sind:

 M^1 , M^2 , M^3 , M^4 , M^5 , M^6 sind gl ich oder verschieden -O-, -S-, -CO-, -CO-O, -CO-O, -CO-O, -CO-O, -CO-O, -CS-O, -CS-O,

A¹, A², A³, A⁴ sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Piperazin-1,4-diyl, Piperazin-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Bicyclo[2,2,2]octan-1,4-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Bicyclo[2,2,2]octan-1,4-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl oder die Gruppe R.

a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind null oder eins.

Die Verbindungen der Formel (I) sind in reinem Zustand farblos und bilden im allgemeinen flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Besonders geeignet sind die Verbindungen der Formel (I), um schon in geringen Zumischmengen die dielektrische Anisotropie $\Delta \varepsilon$ flüssigkristalliner Mischungen in Richtung auf höhere negative Werte zu beeinflussen.

Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

R¹, R² sind gleich oder verschieden Wasserstoff, -CN, -F, -Cl, -CF₃, -CHF₂, -CH₂F, -OCF₃, -OCHF₃ -OCH₂F oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrische C-Atome), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch

35

45

50

55

65

-0-, -CO-, -CH = CH-, -C = C-,
$$\triangle$$
 , -Si(CH₃)₂-

oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch -F, -Cl, -OR³, -OCN oder -N₃ substituiert sein können, oder eine der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch):

35

$$R^{4}$$
- C - CO - O - R^{4} - C - CH_{2} - O - R^{4} - O - C - CO - O - R^{4} - O - C - CH_{2} - O

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R³ sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1—16 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch —O— und/oder —CH≡CH— ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch —F oder —Cl substituiert sein können; R⁴ und R⁵ können zusammen auch —(CH₂)4— oder —(CH₂)5— sein, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;

a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind null oder eins.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R¹, R² sind gleich oder verschieden Wasserstoff, -CN, -F, -Cl, -CF₃, -CHF₂, -CH₂F, -OCF₃, -OCHF₂, -OCH₂F oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine, zwei oder drei CH₂-Gruppen durch

-0-, -C0-, -CH = CH-,
$$\triangle$$
 , -Si(CH₃)₂-

oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar 5 miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch -F, -Cl oder —OR³ substituiert sein können, oder auch eine der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch):

20

R3, R4, R5, R6, R7 sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1-14 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH2-Gruppen durch -O- und/oder -CH-CH- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch -F oder -Cl substituiert sein können; R⁴ und R⁵ können zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅- sein, wenn sie an ein Oxiran- oder Dioxolan-System gebunden sind:

 M^{1} , M^{2} , M^{3} , M^{4} , M^{5} , M^{6} sind gleich oder verschieden -O, -CO, -CO, -CO, -O, -CO, -CO-CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH=CH- oder eine Einfachbindung;

A¹, A², A³, A⁴ sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein, zwei oder drei H-Atome durch F, Cl und/oder 40 CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder C/N ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, 45 wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl; a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind null oder eins.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, beschrieben werden.

Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, und zwar derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel (I) umsetzt.

Beispielhaft sind in den Schemata 1 bis 6 Synthesewege zu Verbindungen der Formel (I) angegeben, wobei 55 auch andere Verfahren denkbar und möglich sind.

So können zum Beispiel über die Zwischenstufe 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin (IX) durch mehrstufige Umsetzungen die Seitenketten $R^1(-A^1)_m(-M^1)_m(-M^2)_m$ und $(-M^3)_o(-A^3)_p(-M^4)_q(-A^4)_r-R^2$ in die 2-bzw. 5-Position des Pyridinrings eingebracht werden.

Zur Herstellung von 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin geht man beispielsweise von 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin 60 aus, welches beispielsweise nach dem in der EP-A 0 573 878 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann. Die Synthese ist in Schema 1 wiedergegeben.

Durch Umsetzung von 3-Fluor-2-hydroxypyridin (II) (siehe z. B. J. Org. Chem. 23 (1958) 1616) mit Brom bei Temperaturen zwischen −70°C und 150°C, insbesondere zwischen −20°C und 50°C in einem inerten Lösungsmittel wird 5-Brom-3-fluor-2-hydroxypyridin (III) erhalten, welches durch Behandlung mit einem Bromi rungsmittel, wie Phosphortribromid, Phosphoroxytribromid oder Phosphorpentabromid, bei Temperaturen zwischen 50°C und 250°C, insbesondere zwischen 100°C und 170°C, in das 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin (IV) überführt werden kann.

Im Schema 2 ist die nachfolgend beschrieben Umsetzung gezeigt: 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin (IV) wird beispielsweise mittels Wasserstoffperoxid oder einer Persäure zum N-Oxid (V) oxidiert. Im Fall des Wasserstoffperoxids nimmt man eine organisch Säure, beispielsweise Essigsäure, hinzu, um eine erfolgreiche Oxidation zu erzielen. Das so erzeugte N-Oxid kann isoliert werden.

Die Nitrierung von 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin-1-oxid (V) mit einem Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure oder Oleum (Nitriersäure) liefert 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin-1-oxid (VI). Durch Umsetzung mit inem Säurechlorid, beispielsweise Essigsäurechlorid, bei 50°C wird das 2,5-Dibrom-3-fluor-4-chlorpyridin-1-oxid (VII) erhalten, das mit Phosphortrichlorid zum 2,5-Dibrom-3-fluor-4-chlorpyridin (VIII) reduziert wird und anschließend in einer Halex-Reaktion mit Kaliumfluorid, beispielsweise in Sulfolan, zum 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin (IX) umgesetzt wird.

Reduktion des 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin-1-oxids (VI) mittels beispielsweise Phosphortrichlorid ergibt 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin (X). Dessen Reduktion führt zum 2,5-Dibrom-3-fluor-4-aminopyridin (XI), welches, analog der Balz-Schiemann Reaktion, nach Diazotierung (XII) mit Tetrafluorboronsäure oder Hexaflu-

orphosphorsäure verkocht werden kann und so 2,5-Dibrom-3,4-diffuorpyridin (IX) liefert.

Eine weitere Methode zur Herstellung von 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin (DX) besteht darin, 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin (X) im Sinne einer fluorierenden Denitrierung umzusetzen (J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1993) 921). Dazu wird kommerzielles Tetramethylammoniumfluorid über mehrere Tage bei ca. 130°C im Trockenschrank unter Vakuum getrocknet. Die Fluordenitrierung wird dann in einem geeigneten Solvens, z. R. DMSO, bei Temperaturen um 80°C (1—3 h) durchgeführt. So wird in einem Schritt aus dem 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin das gewünschte 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin (IX) erhalten.

Der Austausch des Brom-Substituenten in 2-Position der Verbindung (IX) gegen eine Gruppierung der allgemeinen Formel $Z^1 = (-M^3)_0(-A^3)_0(-M^4)_0(-A^4)_1 - R^2$ durch Umsetzung mit einer Metallverbindung von Z^1 , z. B. einer Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Magnesiumverbindung, bei Temperaturen zwischen -40 und 100° C, insbesondere zwischen -10 und 70° C, in einem inerten Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, Ethylenglykoldiethylether oder Diethylenglykoldiethylether, führt zu Verbindungen der

Formel (XIII) (Schema 3).

Die Kreuzkupplung von Verbindung (IX) mit metallorganischen Derivaten von Z¹, z. B. Grignard-, Lithiumund Zinkderivaten, sowie Boronsäuren von Z¹ unter Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren, z. B.
[1,3-bis(diphenylphosphino)-propan]nickel(II)chlorid oder Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), bei Temperaturen zwischen —40 und 200°C, insbesondere zwischen —10 und 100°C, in Reaktionsmedien, wie Benzol/Ethanol/Wasser für die Umsetzung mit Boronsäuren von Z¹ und z. B. Diethylether oder Tetrahydrofuran für die
Umsetzung mit Grignard-, Lithium- und Zinkderivaten von Z¹, liefert ebenfalls Verbindungen des Typs (XIII)
(Schema 3).

Durch Kreuzkupplung von Verbindungen des Typs (XIII) mit metallorganischen Derivaten von Z², z. B. Grignard-, Lithium- und Zinkderivaten, sowie Boronsäuren von Z² unter Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren, z. B. [1,3-bis(diphenylphosphin)propan]nickel(II)chlorid oder Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), bei Temperaturen zwischen —40 und 200°C, insbesondere zwischen —10 und 100°C, in Reaktionsmedium, wie Benzol/Ethanol/Wasser für die Umsetzung mit Boronsäuren von Z² und Diethylether oder Tetrahydrofuran für die Umsetzung mit Grignard-, Lithium- und Zinkderivaten von Z², erhält man 3,4-Difluorpyridine (I).

3,4-Difluorpyridine des Typs (XIII) können durch Behandlung mit einem Lithiumalkyl, wie n-Butyllithium, tert-Butyllithium oder Methyllithium, bei Temperaturen zwischen —100 und 50°C, insbesondere zwischen —80 und 10°C, in einem inerten Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethylether, in 3,4-Difluor-5-lithiumpyridine der Formel (XIV) überführt werden. 5-Lithiumpyridine der allgemeinen Formel (XIV) sind der Umsetzung mit elektrophilen Verbindungen zugänglich, wodurch entweder direkt oder über weitere Zwischenstufen (Verbindungen (XV), (XVII), (XVIII) und (XIX)) 3,4-Difluorpyridine der Formel (I) erhalten werden können.

So führen 3,4-Difluor-5-lithiumpyridine (XIV) nach der Behandlung mit Kohlendioxid bei Temperaturen zwischen —100 und 50°C, insbesondere zwischen —80 und 10°C, in einem inerten Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether, zu 3,4-Difluor-5-pyridincarbonsäuren der allgemeinen Formel (XV). Die Spezies (XV) können nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart), entweder direkt durch Veresterung mit Alkoholen von Z³ unter Zuhilfenahme geeigneter Kondensationsmittel, z. B. Carbodiimiden, zu 3,4-Difluor-pyridinen (I) oder nach Reduktion zu 3,4-Difluor-5-hydroxymethylpyridinen (XVI) mit geeigneten Reduktionsmitteln, z. B. komplexen Hydriden, durch Veresterung mit Carbonsäuren bzw. Carbonsäurehalogeniden von Z³ oder durch Veretherung mit Alkoholen bzw. Halogeniden von Z³ zu Verbindungen der Formel (I) umgesetzt werden (Schema 4).

Die Reaktion von Verbindungen des Typs (XIV) mit Nitrilen, Carbonsäurehalogeniden und Formylmethylderivaten von Z³ bei Temperaturen zwischen —100 und 50°C, insbesondere zwischen —80 und 10°C, in einem inerten Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether, führt direkt zu 3,4-Difluorpyridinen der Formel (I). Olefinische 3,4-Difluorpyridine (I) lassen sich durch Hydrierung der olefinischen Doppelbindung nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart) in gesättigtes Spezies (I) umwandeln (Schema 4).

Durch Reaktion von 3,4-Difluor-5-lithiumpyridinen (XIV) mit Ameisensäureamiden bei Temperaturen zwischen –100 und 50°C, insbesondere zwischen –80 und 10°C, in einem inerten Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether werden 3,4-Difluor-5-formylpyridin (XVII) erhalten, welche nach der sauer katalysierten Acetalisierung mit 2–Z⁴–1,3-Propandiolen nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z. B. H uben-Weyl, M thoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart) 3,4-Difluorpyridin des Typs (I) liefern (Schema 5).

Bei der sukzessiven Behandlung der 3,4-Difluor-lithiumpyridine (XIII) mit Borsäuretrialkylest rn bei Temperaturen zwischen —100 und 50°C, insbesondere zwischen —80 und 10°C, und wäßriger Säure bei Temperaturen zwischen —10 und 50°C, insbesondere zwischen 10 und 30°C, in einem inerten Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, T trahydrofuran oder Ethylenglykoldiethyleth r, w rden 3,4-Difluor-5-pyridinboronsäuren der Formel (XVIII) erhalten.

Die Boronsäuren (XVIII) können Kupplungsreaktionen mit Halogeniden von Z³ unter Verwendung ines Übergangsmetallkatalysators, z. B. Tetrakis(triphenylphoshin)-palladium(0), bei Temperaturen zwischen 30 und 200°C, insbesondere zwischen 50 und 100°C, in Reaktionsmedium wi Benzol/Ethanol/Wasser zur Herstellung von Verbindungen des Typs (I) unterworfen werden (Schema 6).

3.4-Diffuorpyridine (I) werden aus den Boronsäuren (XVIII) desweiteren durch deren Veresterung mit 10 2-Z⁴-1,3-Propandiolen nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart) erhalten.

Die Oxidation der Boronsäuren (XVIII) mit Peroxiden, z. B. Wasserstoffperoxid, bei Temperaturen zwischen 10 und 100°C, insbesondere zwischen 30 und 70°C, in Reaktionsmedien, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, führt zu den 3-Fluor-5-hydroxypyridinen (XIX), welche sich nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart) durch Veresterung mit Carbonsäuren bzw. Carbonsäurehalogeniden von Z³ oder durch Veretherung mit Alkoholen bzw. Halogeniden von Z³ in 3,4-Difluorpyridine der allgemeinen Formel (I) überführen lassen (Schema 6).

55

60

Schema 2

10

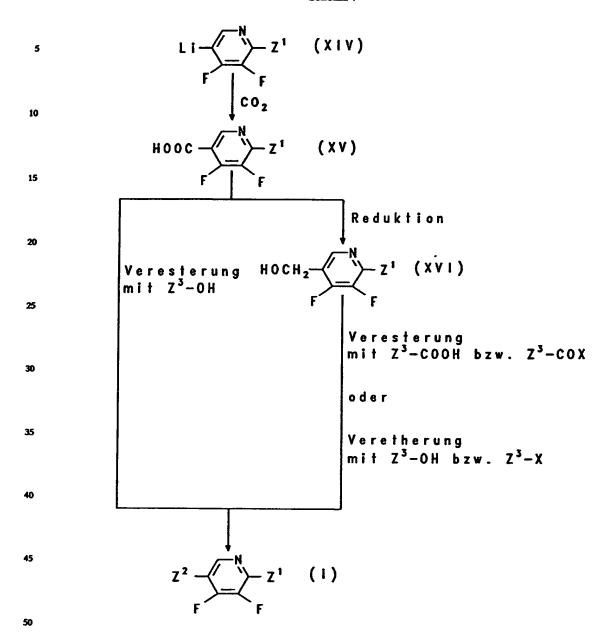
60

Sch ma3

$$Z^{1} = (-M^{3})_{o}(-A^{3})_{p}(-M^{4})_{q}(-A^{4})_{r} - R^{2}$$

$$Z^{2} = R^{1}(-A^{1})_{k}(-M^{1})_{i}(-A^{2})_{m}(-M^{2})_{n} -$$

Schema 4

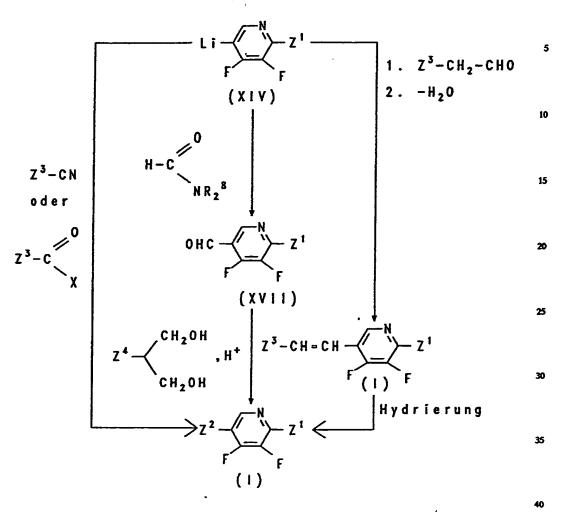


$$Z^{1}$$
, Z^{2} siehe Schema 2
$$Z^{3} = R^{1}(-A^{1})_{k}(-M^{1})_{l}(-A^{2})_{m}^{-1}$$
 $X = Cl$, Br, I

60

65

Schema 5



50

55

Z¹, Z², Z³, X siehe Schema 2 und 3.

$$Z^4 = R^1(-A^1)_k(-M^1)_i$$

 $R^8 = geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen$

Schema 6

Ling N Z¹

F (XIV)

1. B(OR^B)₃
2. H₂O, H⁺

20

$$Z^3 - X$$

Pd[O]

N Z¹

(XVIII)

Oxidation

N Z¹

F (XIX)

Veresterung | mit Z³-COOH | bzw. Z³-COX

oder Veretherung | mit Z³-OH | bzw. Z³-X

So

 $Z^2 - X$

N Z¹

CH₂OH

CH₂OH

 Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , R^8 , X siehe Schemata 2, 3 und 4.

60

Die Synthese des Restes R¹ (-M¹)₂(-A¹)₂(-M²)₂(-M²)₃(-M³)₆ bzw. (-M⁴)₄(-A³)₅(-M³)₆(-M²)₆(-M³)₆ bzw. Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Beispielsweise sei verwiesen auf DE-A 23 44 732, 24 50 088, 24 29 093, 25 02 94, 26 36 684, 27 01 591 und 27 52 975 für Verbindungen mit 1,4-Cyclohexylen und 1,4-Phenylen-Gruppen; DE-A 26 41 724 für Verbindungen

44 27 199

mit Pyrimidin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 40 26 223 und EP-A 03 91 203 für Verbindungen mit Pyridin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 32 31 462 für Verbindungen mit Pyridazin-3,6-diyl-Gruppen; EP-A 309 514 für Verbindungen mit (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl-Gruppen; WO-A 92/16500 für Naphthalin-2,6-diyl-Gruppen; DE-A 37 10 890 für Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl-Gruppen; K. Seto t al, J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1988), 56 für Dioxoborinan-

Di H rstellung disubstituierter Pyridine, disubstituierter Pyrazine, disubstituierter Pyramidine und disubstituierter Pyridazine findet sich beispi Isweise auch in den entsprechenden Bänden der Serie 'The Chemistry of

Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber).

Dioxanderivate werden zweckmäßig durch Reaktion eines entsprechenden Aldehyds (oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate) mit einem entsprechenden 1,3-Diol (oder einem seiner reaktionsfähigen Derivate) hergestellt, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, wie Benzol oder Toluol, und/oder eines Katalysators, z. B. einer starken Säure, wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen zwischen etwa 20°C und etwa 150°C, vorzugsweise zwischen 80°C und 120°C. Als reaktionsfähige Derivate der Ausgangsstoffe eignen sich in erster Linie Acetale.

Die genannten Aldehyde und 1,3-Diole sowie ihre reaktionsfähigen Derivate sind zum Teil bekannt, zum Teil 15 können sie ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren der Organischen Chemie aus literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden. Beispielsweise sind die Aldehyde durch Oxydation entsprechender Alkohole oder durch Reduktion von Nitrilen oder entsprechender Carbonsäuren oder ihre Derivate, die Diole durch Reduktion entsprechender Diester erhältlich.

Verbindungen, worin ein aromatischer Ring durch mindestens ein F-Atom substituiert ist, können auch aus 20 den entsprechenden Diazoniumsalzen durch Austausch der Diazoniumgruppe gegen ein Fluoratom, z. B. nach den Methoden von Balz und Schiemann, erhalten werden.

Was die Verknüpfung der Ringsysteme miteinander angeht, sei beispielsweise verwiesen auf:

N. Miyaura, T. Yanagai und A. Suzuki in Synth. Comm. 11 (1981), 513-519; DE-C-39 30 663; M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus in Tetrahedron Letters 28 (1987) 5093; G. W. Gray in J. Chem. Soc. Perkin Trans II 1989, 2041 25 und Mol. Cryst. Liq. Cryst. 172 (1989) 165, 204 (1991) 43 und 91; EP-A 0 449 015; WO-A 89/12039; WO-A 89/03821; EP-A 0 354 434 für die direkte Verknüpfung von Aromaten und Heteroaromaten; DE-A 32 01 721 für Verbindungen mit -CH2CH2-Brückengliedern und Koji Seto et al. in Liquid Crystals 8 (1990) 861-870 für Verbindungen mit -C = C-Brückengliedern.

Ester der Formel (I) können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähi- 30 gen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivate) oder nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole sind bekannt und können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor 35 allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, z.B. auch gemischte Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1-4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls, wie Natrium oder Kalium, in Betracht.

Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind 40 insbesondere Ether, wie Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone, wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide, wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriamid, Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorkohlenstoff, Dichlormethan oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Ether der Formel (I) sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entspre- 45 chender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z. B. durch Behandeln mit NaH, NaNH2, NaOH, KOH, Na2CO3 oder K2CO3 in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat überführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, Sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel, wie Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid, oder auch mit einem Überschuß an wäßriger oder 50 wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20° und 100°C.

Was die Synthese spezieller Reste R1 angeht, sei zusätzlich beispielsweise verwiesen auf EP-A 0 355 008 für Verbindungen mit siliziumhaltigen Seitenketten und EP-A 0 292 954 und EP-A 0 398 155 für Verbindungen mit Cyclopropylgruppen in der Seitenkette.

Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel (I) wird ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen 55 Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitet.

In diesem Zusammenhang besitzen die Verbindungen der Formel (I) einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können sie als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel 60 (I) flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

Gegenstand der Erfindung ist auch di Verwendung von Verbindungen der Formel (I) in Flüssigkristallmischungen, vorzugsweise ferroelektrischen und nematischen, insbesondere ferroelektrischen.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind Flüssigkristallmischungen, vorzugsweise ferroelektrische und nematische, insbesondere ferroelektrische, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I).

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen enthalten im allgemeinen 2 bis 35, vorzugsweise 2 bis 25,

besonders bevorzugt 2 bis 20 Komponenten.

Sie enthalten im allgemein n 0,01 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, an einer oder m hreren, vorzugsweise 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5, ganz besonders bevorzugt 1 bis 3, der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I).

W itere Komponenten von Flüssigkristallmischungen, die erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) enthalten, werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit smektischen und/oder nematischen und/oder cholesterischen Phasen. Dazu gehören z. B.

- Derivate des Phenylpyrimidins, wie beispielsweise in WO 86/06401, US-A 4 874 542 beschrieben,
- metasubstituierte Sechsringaromaten, wie beispielsweise in der EP-A 0 578 054 beschrieben,
- Siliziumverbindungen, wie beispielsweise in EP-A 0 355 008 beschrieben,
- mesogene Verbindungen mit nur einer Seitenkette, wie in EP-A 0 541 081 beschrieben,
- Hydrochinonderivate, wie beispielsweise in EP-A 0 603 786 beschrieben,
- Pyridylpyrimidine, wie beispielsweise in WO 92/12974 beschrieben,
- Phenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller, Ferroelectrics 58 (1984); 3 und J. W. Goodby et al,
 Liquid Crystals and Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben und
 - Thiadiazole, wie z. B. in EP-B 309 514 beschrieben.

Als chirale, nicht racemische Dotierstoffe kommen beispielsweise in Frage:

20

25

55

10

15

- optisch aktive Phenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller, Ferroelectrics 58 (1984), 3 und J. W. Goodby et al, Liquid Crystals and Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben,
- optisch aktive Oxiranether, wie beispielsweise in EP-A 0 263 437 und WO-A 93/13093 beschrieben,
- optisch aktive Oxiranester, wie beispielsweise in EP-A 0 292 954 beschrieben,
- optisch aktive Dioxolanether, wie beispielsweise in EP-A 0 351 746 beschrieben,
- optisch aktive Dioxolanester, wie beispielsweise in EP-A 0 361 272 beschrieben, und
- optisch aktive Tetrahydrofuran-2-carbonsäureester, wie beispielsweise in EP-A 0 355 561 beschrieben.

Die Mischungen wiederum können Anwendung finden in elektrooptischen oder vollständig optischen Elementen, z. B. Anzeigeelementen, Schaltelementen, Lichtmodulatoren, Elementen zur Bildbearbeitung und/oder Signalverarbeitung oder allgemein im Bereich der nichtlinearen Optik.

Flüssigkristalline Mischungen, die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten, sind besonders für die Verwendung in elektrooptischen Schalt- und Anzeigevorrichtungen (Displays) geeignet. Diese Displays sind üblicherweise so aufgebaut, daß eine Flüssigkristallschicht beiderseitig von Schichten eingeschlossen ist, die üblicherweise, in dieser Reihenfolge ausgehend von der LC-Schicht, mindestens eine Orientierungsschicht, Elektroden und eine Begrenzungsscheibe (z. B. aus Glas) sind. Darüberhinaus enthalten sie gegebenenfalls Abstandshalter, Kleberahmen, Polarisatoren sowie für Farbdisplays dünne Farbfilterschichten. Weitere mögliche Komponenten sind Antireflex-, Passivierungs-, Ausgleichs- und Sperrschichten sowie elektrisch-nichtlineare Elemente, wie Dünnschichttransistoren (TFT) und Metall-Isolator-Metall-(MIM)-Elemente. Im Detail ist der Aufbau von Flüssigkristalldisplays bereits in einschlägigen Monographien beschrieben (siehe z. B. E. Kaneko, "Liquid Crystal TV Displays: Principles and Applications of Liquid Crystal Displays", KTK Scientific Publishers 1987).

Ferner sind die Mischungen für Feldbehandlung, d. h. zum Betrieb in der Quasi-Bookshelf-Geometrie (QBG), (siehe z. B. H. Rieger et al., SID 91 Digest (Anaheim) 1991, 396), geeignet.

Ebenso sind die erfindungsgemäßen Mischungen geeignet für die Verwendung in ferroelektrischen Flüssigkristallanzeigen, die auf Nutzung des DHF-Effekts oder des PSFLCD-Effekts (Pitch Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Display, auch SBF = Short Pitch Bistable Ferroelectric Effect genannt) beruhen.

Daneben können die Verbindungen der Formel (I) auch als Komponenten von antiferroelektrischen Flüssigkristallmischungen Verwendung finden.

50 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen:

Beispiel 1

3,4-Difluor-5-octyl-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin

Zu 100 g (574,7 mmol) 2-Amino-5-brompyridin in 300 ml konzentrierter Schwefelsäure (d = 1,84 g/cm³) werden bei 60°C 34,5 ml (821,6 mmol) rauchende Salpetersäure (d = 1,5 g/cm³) getropft und anschließend 2 h bei 60°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eiswasser gegossen, der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden 88,16 g 5-Brom-2-hydroxy-3-nitropyridin erhalten.

77,11 g (354,4 mmol) 5-Brom-2-hydroxy-3-nitropyridin werden zusammen mit 101,61 g (354,4 mmol) Phosphoroxytribromid und 33,7 ml (354,4 mmol) Phosphortribromid für 3 h auf 120°C erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in kleinen Portionen vorsichtig auf Eiswasser gegossen, 1 h gerührt und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Di organisch Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel b freit. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Dichlormethan) werden 43,05 g 2,5-Dibrom-3-nitropyridin erhalten.

$$Br \stackrel{N}{\longrightarrow} Br$$
 NO_2

43,00 g (152,52 mmol) 2,5-Dibrom-3-nitropyridin werden unter Verwendung von 1,5 Pd (10%) auf Aktivkohle in 450 ml Methanol bis zum Verbrauch der berechneten Menge Wasserstoff hydriert, vom Katalysator abfiltriert und vom Lösungsmittel befreit. Es werden 37,56 g 3-Amino-2,5-dibrompyridin erhalten.

37,00 g (146,87 mmol) 3-Amino-2,5-dibrompyridin werden in 50 ml wäßriger HBF₄ (35%ig) bei -10°C mit 11,10 g (160,87 mmol) Natriumnitrit in 20 ml Wasser diazotiert. Nach halbstündigem Nachrühren bei -10°C wird das Reaktionsgemisch 30 min auf 50°C erhitzt, auf Eiswasser gegossen, mit Natriumhydrogencarbonat 30 neutralisiert und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Dichlormethan) werden 11,10 g 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin erhalten.

2,5-Dibrom-3-Fluorpyridin (18,0 g, 66 mmol) werden in 200 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird bei 0°C innerhalb von ca. 10 min eine Lösung aus 18,0 g 3-Chlorperbenzoesäure in 150 ml CH₂Cl₂ getropft.

Nach ca. 45 min wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird eingeengt und durch Säulenchromatographie gereinigt.

16,0 g (62,4 mmol) 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin-1-oxid werden vorgelegt und unter gutem Rühren und Kühlen gibt man die vorher auf mindestens 10°C gekühlte Nitriersäure (Herstellung: 32 ml Salpetersäure (100%ig) vorlegen und unter Kühlen mit Eiswasser und Rühren 40 ml Oleum (20%ig) langsam hinzufügen) hinzu, wobei man die Temperatur auf 5 bis 10°C hält. Anschließend wird 3 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch vorsichtig auf 500 ml Eiswasser gegossen und gut durchgerührt. Das feste Produkt wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und umkristallisiert.

45

10

15

20

30

50

Das so gewonnene 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin-1-oxid wird mit Phosphortrichlorid zu 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin reduziert, dann in DMSO gelöst und mit Tetramethylammoniumfluorid 1—3 Stunden bei 80°C umgesetzt. Dabei wird in guter Ausbeute 2,5-Dibrom-3,4-Difluorpyridin erhalten.

Aus 2,40 g (99,0 mmol) Magnesium und 23,03 g (89,6 mmol) 4-Hexyloxybrombenzol in 250 ml Tetrahydrofuran wird in 3 h bei 60°C die Grignardverbindung hergestellt, welche zu einer auf —70°C abgekühlten Lösung von 10,28 g (99,00 mmol) Trimethylborat in 100 ml Tetrahydrofuran getropft und über Nacht gerührt wird. Anschlie-Bend werden 130 ml 10gew.-%ige Salzsäure zugetropft und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird zwischen Natriumchloridlösung und Ether verteilt, die organische Phase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeingt, wonach 21,26 g 4-Hexyloxybenzolboronsäure erhalten werden.

13,64 g (50,00 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin, 11,1 g (50,00 mmol) 4-Hexyloxybenzolboronsäure, 0,58 g (0,50 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 10,60 g (100 mmol) Natriumcarbonat werden in 375 ml Toluol, 250 ml Ethanol und 125 ml Wasser 3 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wird zwischen wäßriger Natriumchloridlösung und Ether verteilt, die organische Phase mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und chromatographisch (Kieselgel/Hexan: Essigester = 9:1) gereinigt. Es werden 12,1 g 5-Brom-3,4-difluor-2-(4-hexyloxyphenyl)pyridin erhalten.

Aus 0,30 g (12,30 mmol) Magnesium und 1,84 g (11,84 mmol) Hexylbromid in 10 ml Tetrahydrofuran wird in 2 h bei 50°C die Lösung der Grignardverbindung hergestellt, welche zu einer auf —10°C abgekühlten Lösung von 2,23 g (5,59 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-(4-hexyloxyphenyl)pyridin und 0,03 g (0,06 mmol) [1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan]nickel(II)chlorid 60 ml Tetrahydrofuran getropft und 3 h bei —10°C gerührt wird. Anschließend wird zwischen Ether und wäßriger Ammoniumchloridlösung verteilt, die organische Phase zweimal mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingedampft. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Dichlormethan: Hexan 7:3) werden 1,75 g 3,4-Difluor-5-hexyl-2-(4-hexyloxyphenyl)pyridin erhalten.

$$H_{13}C_6 \longrightarrow F \longrightarrow OC_6H_{13}$$

3,4-Difluor-5-octyloxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin

Zu einer auf -70°C abg kühlten Lösung von 7,96 g (20,00 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin in 400 ml Tetrahydrofuran werden 15 ml (24,00 mmol) 1,6 molare n-Butyllithiumlösung in Hexan getropft und 15 min bei -70°C gerührt. Anschließ nd werden 4,2 g (40,00 mmol) Trim thylborat zugetropft, 1,5 h bei -70°C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt, 500 ml Ammoniumchloridlösung und 500 ml Ether zugegeben, die organische Phase abgetrennt und zweimal mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Die so erhaltene 3,4-Difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin-5-boronsäure wird in 100 10 ml Tetrahydrofuran mit 30 ml 17,5gew.-%iger wäßriger Wasserstoffperoxidlösung 2 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend auf 0°C abgekühlt und tropfenweise mit 200 ml wäßriger Natriumsulfitlösung versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingeengt. Nach Umkristallisation aus 1,2-Dichlorethan werden 5,5 g 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.

$$HO \longrightarrow F \longrightarrow OC_8H_{17}$$

Zu 3,00 g (11,5 mmol) Triphenylphosphin in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 2,00 g (11,5 mmol) 25 Azodicarbonsäurediethylester getropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 2,58 g (7,7 mmol) 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin und 1,00 g (7,7 mmol) 1-Octanol zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 18 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 19:1) gereinigt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril werden 1,2 g 3,4-Difluor-5-octyloxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.

Beispiel 3 40

15

60

65

Octansäure-[3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)]pyridin-5-yl-ester

Zu 1,44 g (4,7 mmol) 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-(4-hexyloxyphenyl)pyridin in 20 ml Pyridin werden bei 0°C 1,2 ml (7,1 mmol) Octansäurechlorid zugetropft und 3 h bei 0°C gerührt. Anschließend wird auf Eiswasser gegossen, 45 abfiltriert und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 9:1) und durch Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Es werden 1,4 g Octansäure [3,4-difluor-2-(4-hexyloxyphenyl)]pyridin-5-yl-ester erhalten.

Analog den Beispielen 2 und 3 lassen sich die folgenden Verbindungen herstellen:

Beispiel 4:

5-Hexyloxy-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin

Beispiel 5:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin

Beispiel 6:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(9-cycl propylnonyl)-phenyl)-pyridin

```
Beispiel 8:
     5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
     Beispiel 9:
     5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
 5 Beispiel 10:
     5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
     Beispiel 11:
     5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(6-dim thylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
     Beispiel 12:
    5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
     Beispiel 13:
     5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
     Beispiel 14:
     5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
15 Beispiel 15:
     5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
     Beispiel 16:
     5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
     Beispiel 17:
    5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
     Beispiel 18:
     5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
     Beispiel 19:
     5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
25 Beispiel 20:
     5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
    Beispiel 21:
    5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
    5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
    Beispiel 23:
    5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
    Beispiel 24:
    5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
35 Beispiel 25:
    5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
    Beispiel 26:
    5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
    Beispiel 27:
    5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
    Beispiel 28:
    5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
    Beispiel 29:
    5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy-phenyl)-pyridin
45 Beispiel 30:
    5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
    Beispiel 31:
    5-(6-Cyclopropythexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
    Beispiel 32:
    5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyloxy-phenyl)-pyridin
    Beispiel 33:
    5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
    Beispiel 34:
    5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
  Beispiel 35:
    5-(9-Cyclopropyinonyl)-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
    Beispiel 36:
    5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
    Beispiel 37:
    5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl-phenyl)-pyridin
    Beispiel 38:
    5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
    Beispiel 39:
    5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy-phenyl)-pyridin
    Beispiel 40:
    5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
```

5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin

Beispiel 42: 5-(9-Cycl propylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(9-dim thylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin Beispiel 43:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 44: 5-(Perfluor-1H,1H-h ptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-ph nyl)-pyridin Beispiel 45:	5
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-heptyl-ph nyl)-pyridin	
Beispiel 46: 5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 47:	10
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 48: 5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 49: 5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 50:	15
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 51: 5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 52:	20
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 53: 5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 54: 5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	25
Beispiel 55:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin Beispiel 56:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 57:	30
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 58:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 59:	35
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 60:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 61: 5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	40
Beispiel 62: 5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 63: 5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 64: 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-diffuor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	45
Beispiel 65: 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	·
Beispiel 66:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 67: 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	50
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 68:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 69:	55
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-diffuor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 70:	-
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 71: 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	60
Beispiel 72: 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 73: 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 74: 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	65
Beispiel 75: 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	

Beispiel 76:

5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 77:

5-(6-Dim thylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin

5 Beispiel 78:

- 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 79:
- 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 80:
- 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 81:
 - 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 82:
 - 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-diffuor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin

15 Beispiel 83:

- 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin Beispiel 84:
- 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin Beispiel 86:
 - 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 87:
 - 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin

25 Beispiel 88:

- 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 89:
 - 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 90:
- 30 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 91:
 - 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 92:
 - 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin

35 Beispiel 93:

- 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin Beispiel 94:
- 5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 95:
- 40 5-(1-Hexansaureester)-3,4-diffuor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin Beispiel 96:
 - 5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 97:
 - 5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin

45 Beispiel 98:

60

- 5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 99:
- 5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 100:
- 50 5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 101:
 - 5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 102:
 - 5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
- 5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin

Beispiel 104

3,4-Difluor-2-hexyloxy-5-(4-octyloxyphenyl)pyridin

Zu 73,4 g (560 mmol) 3,4-Difluor-2-hydroxypyridin in 700 ml Dimethylformamid werden bei 0° C 32,0 ml (620,0 mmol) Brom getropft. Nach zweistündigem Nachrühren bei Raumtemperatur werden 800 ml Wasser zugegeben und 78 g Na₂SO₃ in 350 ml Wasser zugetropft. Anschließend wird dreimal mit je 400 ml Dichlormethan extrahiert, di organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und zur Trockene eingeengt. Es werden 86,5 g 5-Brom-3,4-difluor-2-hydroxypyridin erhalten.

105 g (500,0 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-hydroxypyridin werden in 500 ml Phosphortribromid 6 h bei 150°C gerührt. Anschließend wird auf Eiswasser gegossen, 2 h gerührt, dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingeengt. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Dichlormethan) werden 77,3 g 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin erhalten.

5

Lithiumhexanolat (das zuvor aus 10,21 g (100,00 mmol) 1-Hexanol und 69 ml (110,00 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithiumlösung in n-Hexan in 40 ml Tetrahydrofuran bei 0°C hergestellt wurde) und 27,29 g (100,00 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin werden in 40 ml Tetrahydrofuran 6—8 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend 25 wird zwischen wäßrigen Natriumchloridlösung umd Ether verteilt, die Etherphase zweimal mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 9:1) werden 21 g (54,8 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-hexyloxypyridin erhalten.

3,22 g (10 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-hexyloxypyridin, 2,50 g (10 mmol) 4-Octyloxybenzolboronsäure, 0,12 g (0,11 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) und 2,12 g (20 mmol) Natriumcarbonat werden in 90 ml 40 Toluol, 60 ml Ethanol und 30 ml Wasser 3 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wird zwischen wäßriger Natriumchloridlösung und Ether verteilt, die organische Phase mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und chromatographisch gereinigt (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 9: 1). Es werden 2,8 g 3,4-Difluor-2-hexyloxy-5-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.

```
Analog lassen sich die folgenden Verbindungen herstellen:
                                                                                                                   55
Beispiel 105:
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
Beispiel 106:
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
Beispiel 107:
                                                                                                                   60
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
Beispiel 108:
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
Beispiel 109:
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
                                                                                                                   65
Beispiel 110:
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
Beispiel 111:
```

- 2-Octyloxy-3,4-diffuor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 112:
- 2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 113:
- 2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin Beispiel 114:
 - 2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin Beispi 1115:
 - 2-H ptyl-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- 10 Beispiel 116:
 - 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
 - Beispiel 117:
 - 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 118:
- 15 2-Heptyl-3,4-diffuor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 119:
 - 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 120:
 - 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- 20 Beispiel 121:
 - 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
 - Beispiel 122:
 - 2-Heptyl-3,4-diffuor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 123:
- 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin Beispiel 124:
 - 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin Beispiel 125:
 - 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- 30 Beispiel 126:
 - 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin Beispiel 127:
 - 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 128:
- 35 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 129:
 - 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 130:
 - 2-(6-Cyclopropythexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- 40 Beispiel 131:
 - 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 132:
 - 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 133:
- 45 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin Beispiel 134:
 - 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin Beispiel 135:
 - 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- 50 Beispiel 136:
 - 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin Beispiel 137:
 - 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 138:
- 55 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-diffuor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 139:
 - 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 140:
 - 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- 60 Beispiel 141:
 - 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 142:
 - 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 143:
- 665 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin Beispiel 144:
 - 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin Beispiel 145:

2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	
Beispiel 146: 2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 147: 2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	5
Beispiel 148: 2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 149: 2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 150: 2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	10
Beispiel 151: 2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 152: 2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	15
Beispiel 153: 2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	B
Beispiel 154: 2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 155:	20
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 156:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin Beispiel 157:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 158:	25
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 159:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 160:	30
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 161:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 162:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 163:	35
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin Beispiel 164:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin Beispiel 165:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	. 40
Beispiel 166: 2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 167: 2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	45
Beispiel 168: 2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 169: 2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 170: 2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	50
Beispiel 171: 2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 172: 2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	55
Beispiel 173: 2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 174: 2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 175: 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	60
Beispiel 176: 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 177:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyi)-pyridin Beispiel 178:	65
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 179:	

- 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-diffuor-5-(4-(perfluor-1H,1H-h ptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 180:
- 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 181:
- 5 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 182:
 - 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 183:
 - 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin Beispiel 184:
 - 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin Beispiel 185:
 - 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 186:
- 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin Beispiel 187:
 - 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 188:
 - 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
- 20 Beispiel 189:
 - 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 190:
 - 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 191:
- 25 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 192:
 - 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 193:
 - 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetra-decyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 194:
 - 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin Beispiel 195:
 - 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 196:
- 35 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin Beispiel 197:
 - 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 198:
 - 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 199:
- 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 200:
- 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 201:
- 45 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 202:
 - 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 203:
 - 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
- 50 Beispiel 204:
 - 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin

Beispiel 205

3,4-Difluor-2,5-di-(4-hexyloxyphenyl)pyridin

3,98 g (10 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-(4-hexyloxyphenyl)pyridin, 2,50 g (10 mmol) 4-Hexyloxybenzolboron-säure, 0,13 g (0,12 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 2,25 g (22 mmol) Natriumcarbonat werden in 100 ml Toluol, 70 ml Ethanol und 40 ml Wasser 3 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wird zwischen wäßriger Natriumchloridlösung und Ether verteilt, die organische Phase mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und chromatographisch gereinigt (Kieselgel/Dichlormethan). Es werden 3,63 g 3,4-Difluor-2,5-di-(4-hexyloxyphenyl)pyridin erhalten.

5

$$H_{13}C_{6}O$$
 \longrightarrow F F

Beispiel 206: 2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin 10 Beispiel 207: 2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin Beispiel 208: 2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 209: 15 2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 210: 2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 211: 2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin 20 Beispiel 212: 2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 213: 2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 214: 25 2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin Beispiel 215: 2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansāureester)-phenyl)-pyridin Beispiel 216: 2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin 30 Beispiel 217: 2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin Beispiel 218: 2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 219: 35 2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 220: 2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 221: 2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin 40 Beispiel 222: 2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 223: 2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 224: 45 2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin Beispiel 225: 2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin Beispiel 226: 2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin 50 Beispiel 227: 2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin Beispiel 228: 2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 229: 55 2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 230: 2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 231: 2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin 60 Beispiel 232: 2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 233: 2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 234: 65 2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin Beispiel 235: 2-(4-(6-Cycl propylhexyl)-phenyl)-3,4-diflu r-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin

```
Beispiel 236:
```

2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin

Beispiel 237:

- 2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-diffuor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin 5 Beispiel 238:
 - 2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-ph nyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 239:
 - 2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 240:
- 2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 241:
 - 2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 242:
 - 2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin

15 Beispiel 243:

- 2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 244:
- 2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin Beispiel 245:
- 20 2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin Beispiel 246:
 - 2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 247:
 - 2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin

25 Beispiel 248:

- 2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 249:
- 2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 250:
- 2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 251:
 - 2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 252:
 - 2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin

35 Beispiel 253:

- 2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 254:
- 2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin Beispiel 255:
- 46 2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin Beispiel 256:
 - 2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 257:
 - 2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin

45 Beispiel 258:

- 2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 259:
- 2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin Beispiel 260:
- 50 2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 261:
 - 2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 262:
 - 2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin

55 Beispiel 263:

- 2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 264:
- 2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin Beispiel 265:
- 60 2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin Beispiel 266:
 - 2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 267:
 - 2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin

65 Beispiel 268:

- 2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-diflu r-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 269:
- 2-(4-(5-Oxa-undecyi)-phenyi)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropyinonyi)-phenyi)-pyridin

The state of the s	
Beispiel 270: 2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 271:	
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-ph nyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 272: 2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	5
B ispiel 273: 2-{4-{5-Oxa-undecyl}-phenyl}-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl}-pyridin	
Beispiel 274: 2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 275:	10
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin Beispiel 276:	
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin Beispiel 277:	
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	15
Beispiel 278: 2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 279: 2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 280:	20
?-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin Beispiel 281:	
-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin leispiel 282:	
-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	25
Beispiel 283: 2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	
eispiel 284: -(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	30
Beispiel 285:	30
-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin eispiel 286:	
(4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin eispiel 287:	35
(4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	35
ispiel 288: 4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	
ispiel 289: 4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin	40
eispiel 290: (4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	•
eispiel 291:	
(4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin eispiel 292:	45
(4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin eispiel 293:	
(4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin eispiel 294:	
(4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	50
eispiel 295: (4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl}-pyridin	
eispiel 296: (4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	
eispiel 297:	55
(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-diffuor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin eispiel 298:	
(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin eispiel 299:	
(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin	60
eispiel 300: (4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
cispiel 301: (4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	
eispiel 302:	65
(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-diflu r-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin eispiel 303:	
(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	

Beispiel 304:

5

2-(4-(1-Hexansāureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin Beispiel 305:

2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin

Beispiel 306

5-Hexyloxy-3,4-difluor-2-(4'-hexyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

10 Darstellung analog Beispiel 1:

$$H_{13}C_{6}O - F - OC_{6}H_{13}$$

20 Ebenso lassen sich folgende Beispiel darstellen:

Beispiel 307:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 308:

25 5-Octyloxy-3,4-diffuor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 309:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 310:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

30 Beispiel 311:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 312:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 313:

35 5-Octyloxy-3,4-diffuor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 314:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 315:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 316:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 317:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 318:

45 5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 319:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 320:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

50 Beispiel 321:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 322:

5-Heptyl-3,4-diffuor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 323:

55 5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 324:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 325:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

60 Beispiel 326:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansāureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 327:

5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 328:

65 5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 329:

5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-cycl propylhexyloxy)-diphenyl-4-yf)-pyridin Beispiel 330:

5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropyln nyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 331: 5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-h ptyloxy)-diph nyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 332: 5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	5
B ispiel 333: 5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 334: 5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 335: 5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	10
Beispiel 336: 5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 337: 5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	15
Beispiel 338: 5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 339:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 340:	20
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 341:	20
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 342:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 343:	25
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 344:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 345:	30
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 346:	•
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 347:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 348:	35
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 349:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 350:	40
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 351:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 352:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 353:	45
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 354:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 355: 5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	50
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 356: 5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 357: 5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 358: 5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	55
Beispiel 359: 5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 360: 5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	60
Beispiel 361: 5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 362: 5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyl-xy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	65
Beispiel 363: 5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 364:	

- 5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-diffuor-2-(4'-(6-dim thylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 365:
- 5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 366:
- 5 5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 367:
 - 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 368:
 - 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
- Beispiel 369:
 - 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-diffuor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 370:
 - 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-diffuor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 371:
- 15 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 372:
 - 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 373:
 - 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
- 20 Beispiel 374:
 - 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 375:
 - 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 376:
- 25 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 377:
 - 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 378:
 - 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
- 30 Beispiel 379:
 - 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 380:
 - 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 381:
- 35 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-diffuor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 382:
 - 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 383:
 - 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
- 40 Beispiel 384:
 - 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 385:
 - 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethysila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 386:
- 45 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansāureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 387:
 - 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 388:
 - 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
- 50 Beispiel 389: 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 - 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 391:
- 55 (9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 392:
 - 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-diffuor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 393:
 - 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
- 60 Beispiel 394:

Beispiel 390:

- 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 395:
- 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 396:
- 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 397:
 - 5-(1-Hexansäureester)-3,4-diffuor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 398:

```
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 399:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 400:
5-(1-Hexansaureester)-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
                                                                                                                     5
Beispiel 401:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 402:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
                                                                                                                     10
Beispiel 403:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 404:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 405:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
                                                                                                                     15
Beispiel 406:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 407:
2-Hexyloxy-3,4-difluor-5-(4-hexyloxybiphenyl-4-yl-pyridin
                                                                                                                    20
  Analog Beispiel 104 läßt sich 2-Hexyloxy-3,4-difluor-5-(4-hexyloxybiphenyl-4-yl-pyridin herstellen:
                                                                                                                    25
  Ehenso können auf diese Weise hergestellt werden:
                                                                                                                    30
Beispiel 408:
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 409:
                                                                                                                    35
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 410:
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 411:
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
                                                                                                                    40
Beispiel 412:
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 413:
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 414:
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
                                                                                                                    45
Beispiel 415:
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 416:
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
                                                                                                                    50
Beispiel 417:
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 418:
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 419:
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
                                                                                                                    55
Beispiel 420:
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexylox))-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 421:
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
                                                                                                                    60
Beispiel 422:
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 423:
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 424:
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diph nyl-4-yl)-pyridin
                                                                                                                    65
Beispiel 425:
2-Heptyl-3,4-diffuor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 426:
```

- 2-Heptyl-3,4-diffuor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 427:
- 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 428:
- 5 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 429:
 - 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yf)-pyridin Beispiel 430:
 - 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 431:
 - 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 432:
 - 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 433:
- 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 434:
 - 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 435:
 - 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 436:
- 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 437:
 - 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 438:
- 25 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 439:
 - 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 440:
- 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 30 Beispiel 441:
- 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 442:
 - 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 443:
- 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 444:
 - 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 445:
 - 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 446:
- 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 447:
 - 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 448:
- 45 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 449:
 - 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 450:
 - 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 451:
- 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 452:
 - 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 453:
- 55 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 454:
 - 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 455:
 - 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
- Deispiel 456:
- 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 457:
 - 2-{Perfluoro-1H,1H-heptyloxy}-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl}-pyridin Beispiel 458:
- 65 2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 459:
 - 2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 460:

2-(5-Ox2-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cylopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 461: 2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 462: 2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	5
Beispiel 463:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 464:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 465:	10
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 466: 2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 467: 2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	15
Beispiel 468:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 469:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 470:	20
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cylopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 471: 2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 472: 2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	25
Beispiel 473: 2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 474:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 475:	30
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 476:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 477: 2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	35
Beispiel 478: 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 479: 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 480:	40
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 481:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 482:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	45
Beispiel 483: 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 484: 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 485: 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	50
Beispiel 486:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 487:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 488:	55
2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 489: 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 490: 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	60
Beispiel 491: 2-{9-Dimethylsila}tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-{9-cyclopropylnonyl}-diphenyl-4-yl}-pyridin	
Beispiel 492:	
2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 493:	65
2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 494:	
резунет тот.	

2-(9-Dim thylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 495:

2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(6-dim thylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 496:

2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 497:

2-(9-Dim thylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansāureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 498:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 499:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-diffuor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 500:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 501:

15 2-(1-Hexansāureester)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 502:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 503:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

20 Beispiel 504:

45

50

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 505:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 506:

25 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 507:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-diffuor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin Beispiel 508:

trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin-5-yl]ester

0,3 g (0,9 mmol) 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin, 0,19 g (0,9 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid, 0,16 g (0,9 mmol) trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure und 0,01 g 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin werden in 10 ml Dichlormethan 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, Einengen zur Trockene, chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 8:2) und Umkristallisation aus Acetonitril werden 0,18 g trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin-5-yl]ester erhalten.

$$H_{11}C_{5} \longrightarrow C-0 \longrightarrow F F \longrightarrow C \otimes H_{17}$$

Beispiel 509

trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[4-(3,4-difluor-5-octylpyridin-2-yl)phenyl]ester

Zu 35,24 g (130,0 mmol) tert.-Butyl-chlor-diphenylsilan und 11,25 g (65,0 mmol) 4-Bromphenol in 150 ml Dimethylformamid werden bei Raumtemperatur 11,06 g (162,5 mmol) Imidazol in 30 ml Dimethylformamid getropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 11 5gew.-%ige wäßrige Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen, zweimal mit 400 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockene eingeengt. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 8:2) werden 23,40 g 4-Bromphenyl-tert.-butyl-diphenylsilylether erhalten.

Analog Beispiel 1 wird aus 4-Bromphenyl-tert.-butyl-diphenylsilylether die 4-tert.-Butyl-diphenylsilyloxyben-zolboronsäure hergestellt.

Analog Beispiel 1 wird aus 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin und 4-tert.-Butyldiphenylsilyloxybenzolboronsäure das 5-Brom-2-(4-tert.-butyldiphenylsilyloxyphenyl)3,4-difluorpyridin hergestellt.

15

30

Analog Beispiel 2 wird aus 5-Brom-2-(4-tert.-butyl-diphenylsilyloxyphenyl)3,4-difluorpyridin-2-(4-tert.-Butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-3,4-difluor-5-hydroxypyridin hergestellt.

$$\begin{array}{c|c}
P h \\
\downarrow \\
F & F & P h
\end{array}$$

Analog Beispiel 2 wird aus 2-(4-tert.-Butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-3,4-difluor-5-hydroxypyridin und Octanol 2-(tert.-Butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-3,4-difluor-5-octyloxypyridin hergestellt.

4.58 g (8,00 mmol) 2-(4-tert.-Butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-3,4-difluor-5-octyloxypyridin werden mit 16 ml einer 1-molaren Tetrabutylammoniumfluoridlösung in Tetrahydrofuran in 50 ml Tetrahydrofuran 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit wäßriger Natriumchloridlösung versetzt, mit Ether extrahiert, die Etherphase mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, zur Trockene eingeengt und chromatographisch (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 8:2) gereinigt. Es werden 2,23 g 3,4-Difluor-2-(4-hydroxyphenyl)-5-octyloxypyridin erhalten.

$$H_{17}C_8O \longrightarrow F \longrightarrow OH$$

1,11 g (3,31 mmol) 3,4-Difluor-2-(4-hydroxyphenyl)-5-octyloxypyridin, 0,68 g (3,31 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid, 0,66 g (3,31 mmol) trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure und 0,02 g 4-(N,N-Dim thylamino(pyridin werden in 20 ml Dichlormethan 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, Einengen zur Trockene, chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan: Essigester 8:2) und Umkristallisation aus n-Hexan werden 0,9 g trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[4-(3,4-difluor-5-octylpyridin-2-yl)phenyl]ester erhalten.

Beispiel 510

3,4-Difluor-5-octyloxy-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]-pyridin

Analog Beispiel 1 wird aus 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)brombenzol 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzolboron-säure hergestellt.

20

40

55

60

65

Analog Beispiel 1 wird aus 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzolboronsäure und 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin das 5-Brom-3,4-difluor-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin hergestellt.

Analog Beispiel 2 erhält man aus 5-Brom-3,4-difluor-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-phenyl]pyridin.

Analog Beispiel 2 wird aus Octanol und 3,4-difluor-5-hydroxy-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin 3,4-Difluor-5-octyloxy-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-phenyl]pyridin erhalten.

$$H_{17}C_80$$
 F
 F
 H
 C_5H_{11}

Beispiel 511

3,4-Difluor-2-octyloxy-5-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-phenyl]pyridin

Die Herstellung erfolgt anal g Beispiel 104.

Beispiel 512

5

10

15

25

30

40

60

3.4-Difluor-5-octyloxy-5-(6-octyloxynaphthalin-2-yl)-pyridin

Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 104.

$$H_{17}C_80$$
 \longrightarrow
 F
 OC_8H_{17}

Beispiel 513

3,4-Difluor-5-octyloxy-2-(6-octyloxynaphthalin-2-yl)pyridin

Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 510.

$$H_{17}C_80 - F - OC_8H_{17}$$

Beispiel 514

[(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methyl-[3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin-5-yl]ether

Zu 0,67 g (2,55 mmol) Triphenylphosphin in 15 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 0,44 g (2,55 mmol) Azodicarbonsäurediethylester getropft und 30 min bei Raummtemperatur gerührt. Anschließend werden 0,57g (1,70 mmol) 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin und 0,25 g (1,70 mmol) 2-[(2S,3S)-3-Pentyloxiranyl]methanol zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 18 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan zu Ethylacetat 8:2) gereinigt. Die Umkristallisation aus Hexan zu Ethylacetat 8:2) ergibt 0,26 g [(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methyl-[3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin-5-yl]ether.

$$\begin{array}{c}
0 \\
= CH_2 - 0 \\
F \\
F
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
0 \\
F
\end{array}$$

Beispiel 515

[(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methyl-[4-(3,4-difluor-5-octyloxypyridin-2-yl)phenyl]ether

Zu 1,37 g (5,25 mmol) Triphenylphosphin in 20 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 0,91 g (5,25 mmol) 65 Azodicarbonsäurediethylester getropft und 30 min bei 0°C gerührt. Anschließend werden 1,11g (3,31 mmol) 3,4-difluor-2-(4-hydroxyphenyl)-5-octyloxypyridin und 0,75 g (5,25 mmol) 2-[(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yf]methanol zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 18 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und

der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan zu Essigester 8:2) gereinigt. Die Umkristallisation aus Hexan ergibt 0,8 g [(2S,3S-3-Pentyloxiran-2-yf]methyl-[4-(3-fluor-5-octyloxypyridin-2-yf]phenyf]ether.

Beispiel 516

[(2\$,3\$)-3-Pentyloxiran-2-yf]methyl-[3,4-difluor-2-(4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl)pyridin-5-yf]ether Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 514.

Patentansprüche

1.3,4-Difluorpyridin-Derivat der Formel (I),

$$R^{1}(-M^{1})_{a}(-A^{1})_{b}(-M^{2})_{c}(-A^{2})_{d}(-M^{3})_{e}-B(-M^{4})_{f}(-A^{4})_{g}(-M^{5})_{b}(-A^{4})_{f}(-M^{6})_{k}-R^{2}$$
 (1)

in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben: die Gruppe B ist

15

30

35

40

45

50

60

65

R¹, R² sind gleich oder verschieden Wasserstoff, -CN, -F, -Cl, -CF₃, -CHF₂ -CH₂F, -OCF₃, -OCHF₂ -OCH₂F oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch

-0-, -S-, -CO-, -CS-, -CH=CH-, -C=C-,
$$\triangle$$
 , -Si(CH₃)₂-,

1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder trans-1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome und Schwefelatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch --F, --Cl, --Br, --OR³, --SCN, --OCN oder --N₃ substituiert sein können, oder auch eine der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch):

R3, R4, R5, R6, R7 sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter

Alkylrest mit 1—16 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch ein oder mehrere CH₂-Gruppen durch —O— und/oder —CH—CH— ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatom nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch —F oder —Cl substituiert sein können; R⁴ und R⁵ können zusamm n auch —(CH₂)₄— oder —(CH₂)₅— sein, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, T trahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;

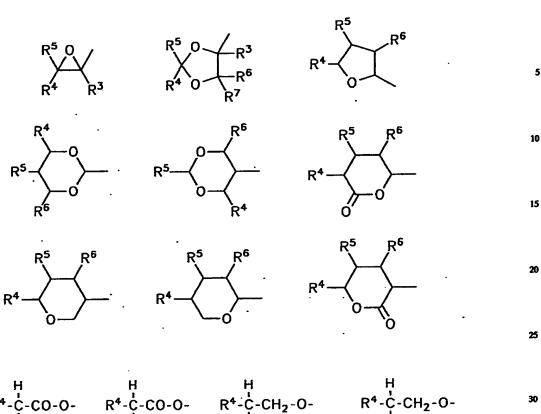
M¹, M², M³, M⁴, M³, M⁶ sind gleich oder veschieden $-O_{-}$, $-S_{-}$, $-CO_{-}$, $-CO_{-}$, $-O_{-}$, $-CO_{-}$, $-CO_{$

A¹, A², A³, A⁴ sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Dithian-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch f, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein Oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Piperazin-1,4-diyl, Piperazin-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Bicyclo[2,2,2]octan-1,4-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl oder die Gruppe B; a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind Null oder Eins.

2. 3.4-difluorpyridin-Derivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:
 R¹, R² sind gleich oder verschieden Wasserstoff, -CN, -F, -Cl, -CF₃, -CHF₂, -CH₂F, -OCF₃, -OCHF₂, -OCH₂F oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrische C-Atome), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch

-0-, -CO-, -CH=CH-, -C=C-,
$$\triangle$$
 , -Si(CH₃)₂-

oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch -F, -Cl, -OR³, -OCN oder -N₃ substituiert sein können, oder eine der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch):



35

40

R3, R4, R5, R6, R7 sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1-16 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH2-Gruppen durch -O- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des 45 Alkylrestes durch -F oder -Cl substituiert sein können; R4 und R5 können zusammen auch -(CH2)4oder -(CH₂)₅- sein, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;

M¹, M², M³, M⁴, M⁵, M⁶ sind gleich oder veschieden -O-, -CO-, -CO-, -O-CO-, -O-CO- $0-, -0-CS-O-, -CH_2-O-, -O-CH_2-, -CH=CH-, -C \equiv C- \ oder \ eine \ Einfachbindung;$ A1, A2, A3, A4 sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, trans- 55 1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH3 ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl oder die Gruppe B;

a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind Null oder Eins.

3. 3,4-Difluorpyridin-Derivate nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:

R1, R2 sind gleich oder verschieden Wasserstoff, -CN, -F, -Cl, -CF3, -CHF2, -CH2F, -OCF3, -OCHF2 -OCH2F oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen (mit oder 65 ohn asymmetrisches C-Atom), wobei auch ine, zwei oder drei CH2-Gruppen durch

-0-, -C0-, -CH=CH-,
$$\triangle$$
 , -Si(CH₃)₂-

5

10

20

25

30

35

40

45

60

65

oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkyhrestes durch —F, —Cl, oder —OR³ substituiert sein können, oder auch eine der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch):

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R³ sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1—14 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch —O— und/oder —CH—CH— ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch —F oder —CI substituiert sein können; R⁴ und R⁵ können zusammen auch —(CH₂)₄— oder —(CH₂)₅— sein, wenn sie an ein Oxiran- oder Dioxolan-System gebunden sind;

oder —(CH₂)₅— sein, wenn sie an ein Oxiran- oder Dioxolan-System gebunden sind; M¹, M², M³, M⁴, M⁵, M⁶ sind gleich oder verschieden —O—, —CO—, —CO—, —O—CO—

O-, $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$, -CH=CH- oder eine Einfachbindung;

A¹, A², A³, A⁴ sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein, zwei oder drei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₂ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thia-

1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl;

a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind Null oder Eins.

 Verwendung von 3,4-Difluorpyridin-Derivaten der Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 als Komponenten von Flüssigkristallmischungen.

5. Flüssigkristallmischung, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3.

6. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 5, enthaltend 1 bis 8 Verbindungen der Formel (1).

Flüssigkristallmischung nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung ferroelektrisch ist.

8. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung nematisch ist.

9. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 70 Mol.-% an mindestens einer Verbindung der Formel (I) in Anspruch 1 enthält.

10. Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung, enthaltend Trägerplatten, Elektroden, mindestens einen Polarisator, mindestens eine Orientierungsschicht sowie ein flüssigkristallines Medium, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssigkristalline Medium eine Flüssigkristallmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6 ist.